

PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION, PRESSURE-SENSITIVE FLAME-RETARDANT ADHESIVE, AND ADHESIVE SHEETSPatent Number: EP0891987, A4, B1

Publication date: 1999-01-20

Inventor(s): MUTA SHIGEKI (JP); OHURA MASAHIRO (JP); YOSHIKAWA TAKAO (JP)

Applicant(s): NITTO DENKO CORP (JP)

Requested Patent: CN1215409

Application
Number: EP19970907339 19970317Priority Number
(s): WO1997JP00846 19970317; JP19960082393 19960404

IPC Classification: C08F2/44; C08F2/50; C08F220/10; C09J4/02; C09J7/02

EC Classification: C08F220/18, C09J4/00Equivalents: CA2251161, CN1138788C, DE69716051D, DE69716051T, JP9272844, KR2000005213, US2001008689, US6284368, WO9738021

Cited Documents:

Abstract

Adhesive sheets using an acrylic pressure-sensitive flame-retardant adhesive having excellent properties such as adhesive force and holding power at high temperature and also having a self fire-extinguishing property which instantaneously extinguishes fire, i.e., a flame-retardance, are provided. A photopolymerizable composition comprising a) 100 parts by weight of a monomer (or the oligomer thereof) comprising 70 to 100% by weight of a (meth)acrylic acid alkyl ester having on the average a carbon number of 2 to 14 in the alkyl group and 30 to 0% by weight of a monoethylenically unsaturated monomer copolymerizable with the ester, b) 0.02 to 5 parts by weight of a polyfunctional (meth)acrylate as a crosslinking agent, c) 0.01 to 5 parts by weight of a photopolymerization initiator, and d) 10 to 180 parts by weight of a flame retardant having a melting point of at least 60 DEG C is prepared, a pressure-sensitive flame-retardant adhesive is prepared from the photopolymerized product of the composition, and the adhesive is formed on one or both surfaces of a substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - 12**BEST AVAILABLE COPY**

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F 2/44

[12] 发明专利申请公开说明书

C08F 2/50 C08F220/10

C09J 4/02 C09J 7/02

[21] 申请号 97193550.5

[43]公开日 1999 年 4 月 28 日

[11]公开号 CN 1215409A

[22]申请日 97.3.17 [21]申请号 97193550.5

[30]优先权

[32]96.4.4 [33]JP [31]82393/96

[86]国际申请 PCT/JP97/00846 97.3.17

[87]国际公布 WO97/38021 日 97.10.16

[85]进入国家阶段日期 98.9.30

[71]申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 牟田茂树 吉川孝雄 大浦正裕

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可光聚合组合物、阻燃压敏粘合剂及胶粘片

[57]摘要

提供一种由粘合力 and 高温保持力等粘合性能优异、并具有能瞬时灭火的自灭火性能(即阻燃性)的丙烯酸类阻燃压敏粘合剂制成的胶粘片。它们可用下述方法制造:制备含有下列组分的可光聚合组合物:(a)100 重量份单体混合物(或齐聚物混合物),其中包含 70-100%重量的(甲基)丙烯酸烷基酯(其中烷基平均含 2-14 个碳原子)和 30-0%重量的能与之共聚的单烯键不饱和单体,(b)0.02-5 重量份作为交联剂的多官能(甲基)丙烯酸酯,(c)0.01-5 重量份光聚合引发剂,和(d)10-180 重量份熔点为 60℃或以上的阻燃剂;制备含有该组合物的阻燃压敏粘合剂;以及将该粘合剂涂布到基材的 1 个或 2 个表面上。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含有下列组分 a) - d) 的可光聚合组合物:

a) 100 重量份单体 (或其低聚物), 其中包含 70 - 100 % (重量) 的 (甲基) 丙烯酸烷基酯, 其烷基的平均碳原子数为 2 - 14, 和 30 - 0

5 % (重量) 的、能与所述酯共聚的单烯键不饱和单体,

b) 0.02 - 5 重量份作为交联剂的多官能 (甲基) 丙烯酸酯,

c) 0.01 - 5 重量份的光聚合引发剂, 和

d) 10 - 80 重量份熔点至少为 60 °C 的阻燃剂。

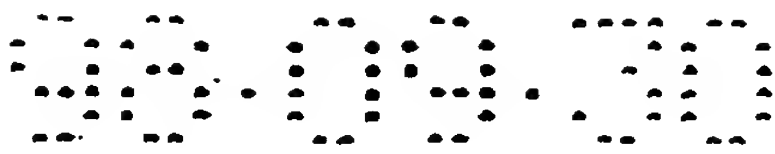
10 2. 权利要求 1 所述的可光聚合组合物, 其中组分 d) 的阻燃剂是溴基阻燃剂。

3. 含有权利要求 1 或 2 所述的可光聚合组合物的光聚合产物的阻燃压敏粘合剂。

4. 权利要求 3 所述的阻燃压敏粘合剂, 其中溶剂不溶分含量为至少 50 % (重量)。

15 5. 胶粘片, 其特征在于在其基材的 1 个表面或 2 个表面上含有权利要求 3 或 4 所述的阻燃压敏粘合剂层。

6. 权利要求 5 所述的胶粘片, 其中所述基材是耐热性基材。



说明书

可光聚合组合物、阻燃 压敏粘合剂及胶粘片

5 技术领域

本发明涉及在电子零件的固定、建材、车辆、飞机及船舶等领域中要求具有足够粘合力以及瞬时灭火的自灭火性的阻燃压敏粘合剂，通过使该阻燃压敏粘合剂成形为例如片状或带状而形成的胶粘片，以及用于获得该阻燃压敏粘合剂的光可聚合组合物。

10 背景技术

虽然丙烯酸类压敏粘合剂通常可以通过主要包含（甲基）丙烯酸烷基酯的单体的溶液聚合来制备，但是，由于对有机溶剂的安全性和环境卫生方面的限制，最近广泛采用由上述单体的乳液聚合或光聚合的方法来制备压敏粘合剂。

15 这样的一种压敏粘合剂通常是用一种交联剂对丙烯酸类粘性聚合物进行交联处理以提高高温凝聚力，从而被赋予了优异耐热性的粘合剂。但是，由于许多粘合剂组分是由易燃材料构成的，因此存在这种压敏粘合剂不能用于要求阻燃性和耐热性的用途领域的困难。

20 为了克服这个困难，例如特开平 1 - 223187 号公报公开了一种通过在诸如丙烯酸类聚合物、合成橡胶及天然橡胶等粘合剂基料聚合物中加入诸如溴化材料、氯化石蜡、氢氧化铝、三氧化锑等阻燃剂或阻燃助剂而制得的阻燃压敏粘合剂。

25 然而，为了使这种已知的阻燃压敏粘合剂发挥充分的阻燃效果，必须添加大量的阻燃剂。在这种情况下，就存在该压敏粘合剂的耐热性降低的问题。此外，如果为了提高耐热性而增加诸如橡胶等基料聚合物的交联度，则其粘合性能会降低，以致需要加入大量的增粘剂。在这种情况下，就存在成本增加和高温保持力下降的问题。

30 鉴于这种情况，本发明的目的是提供一种具有优异粘合性能如粘合力 and 高温保持力等，同时还具有瞬时灭火的自灭火性能，即阻燃性的丙烯酸类阻燃压敏粘合剂；通过使该阻燃压敏粘合剂成形为例如片状或带状而形成的胶粘片；以及用于获得该阻燃压敏粘合剂的可光聚合的组合物。

发明的公开

作为为了达到上述目的而进行的各种研究的结果，本发明者们发现，如果采用紫外线辐照的方法使含有作为主要组分的（甲基）丙烯酸烷基酯和加入到其中的特定交联剂和光聚合引发剂，以及进一步与之配混的特定阻燃剂的可光聚合组合物聚合并固化，则可以得到一种具有优异粘合性能如粘合力 and 高温保持力，并具有瞬时灭火的自灭火性能，即阻燃性的阻燃压敏粘合剂及其胶粘片，从而完成了本发明。

即，本发明涉及一种含有下列组分 a) - d) 的可光聚合组合物：

10 a) 100 重量份单体（或其低聚物），其中包含 70 - 100 %（重量）的（甲基）丙烯酸烷基酯，其烷基的平均碳原子数为 2 - 14，和 30 - 0 %（重量）的、能与所述酯共聚的单烯键不饱和单体，

b) 0.02 - 5 重量份作为交联剂的多官能（甲基）丙烯酸酯，

c) 0.01 - 5 重量份的光聚合引发剂，和

d) 10 - 80 重量份熔点至少为 60 °C 的阻燃剂；

15 含有该组合物的光聚合产物的阻燃压敏粘合剂；以及

在基质的一面或两面上有该阻燃压敏粘合剂层的胶粘片。

在本发明中所用的组分 a) 的单体中，烷基中的平均碳原子数为 2 - 14 的（甲基）丙烯酸烷基酯包括（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸异戊酯、（甲基）丙烯酸正己酯、（甲基）丙烯酸 2 - 乙基己酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸异壬酯、
20 （甲基）丙烯酸癸酯和（甲基）丙烯酸十二酯等。这些单体可以单独使用，或以其 2 种或更多种的混合物形式使用。

如有必要，与（甲基）丙烯酸烷基酯一起可以使用能与其共聚的单烯键不饱和单体来提高粘合性能、凝聚力和耐热性等。这样的烯类不饱
25 和单体包括丙烯酸、衣康酸、丙烯酸磺基丙酯、丙烯酸羟烷酯、丙烯酸氯基烷酯、丙烯酰胺、有取代的丙烯酰胺、乙烯基己内酰胺、丙烯腈、丙烯酸 2 - 甲氧基乙酯、丙烯酸甘氨酸酯和乙酸乙烯酯等，根据目的不同，这些单体可以单独使用或以 2 种或多种的混合物形式使用。

在组分 a) 的单体中，（甲基）丙烯酸烷基酯和可与之共聚的单烯
30 键不饱和单体的用量比例是这样的：前者为 70 - 100 %（重量），较好 85 - 95 %（重量），后者为 30 - 0 %（重量），较好 15 - 5 %（重量）。采用这样的用量比例就能很好地综合平衡粘合性能、凝聚力等。

在本发明中作为交联剂，即组分 b) 使用的多官能 (甲基) 丙烯酸酯的作用是增加粘合剂的剪切强度。其实例包括三 (甲基) 丙烯酸三羟甲基丙烷酯、季戊四醇四 (甲基) 丙烯酸酯、1, 2 - 乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯和 1, 6 - 己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯等。

5 这种多官能 (甲基) 丙烯酸的用量是按每 100 重量份成分 a) 单体计为 0.02 - 5 重量份，较好 0.1 - 3 重量份。在此范围内，用 2 官能时其用量可以多些，用三官能或三官能以上的官能基数时，其用量可以少些。但是，当该用量少于 0.02 重量份时，光聚合后的交联度就不够高，而当该用量大于 5 重量份时，就会有降低粘合力等的可能性，这两者都是不希望。
10

在本发明中作为组分 c) 使用的光聚合引发剂包括苯偶姻醚例如苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚等；取代的苯偶姻醚例如茴香偶姻甲基醚等；取代的乙酰苯例如 2, 2 - 二乙氧基乙酰苯、2, 2 - 二甲氧基 - 2 - 苯乙酰苯酮等；取代的 α - 乙酮醇例如 2 - 甲基 - 2 - 羟基苯基 - 乙基
15 酮等；芳族磺酰氯例如 2 - 萘磺酰氯等；光活性脰例如 1 - 苯酮 - 1, 1 - 丙二酮 - 2 - (O - 乙氧碳基) 脰等。

光聚合引发剂的用量是按每 100 重量份组分 a) 的单体计为 0.01 - 5 重量份，较好 0.05 - 1 重量份。如果其用量少于 0.01 重量份，则单体倾向于大量残留，而如果该用量多于 5 重量份，则聚合物的分子量会降低，因而粘合剂的凝聚力倾向于降低。
20

在本发明中用作组分 d) 的阻燃剂的熔点为至少 60 °C，较好至少 80 °C。特别好的是溴基阻燃剂。如果使用熔点低于 60 °C 的阻燃剂，则可光聚合组合物的高温保持特性就会降低。另外，氯基阻燃剂在高温时会产生氯化氢之类的气体，引起电子零件的腐蚀，因而是不好的。熔点至少
25 60 °C 的溴基阻燃剂的例子包括丙烯改性的四溴双酚 A、羰基改性的四溴双酚 A 齐聚物、十溴二苯醚、六溴苯、五溴甲苯和六溴环十二烷等。

阻燃剂的用量是，按每 100 重量份组分 a) 的单体计为 10 - 180 重量份，较好 15 - 150 重量份，更好 20 - 100 重量份。如果阻燃剂的用量小于 10 重量份，则阻燃性就会降低，而如果其用量大于 180 重量份，
30 则粘合性能会降低。此外，传统的阻燃助剂如三氧化锑等可以和上述阻燃剂一起使用。

本发明的可光聚合组合物含有上述组分 a) - d) 作为主要组分。

为了制备可光聚合组合物，可将作为组分 a) 的单体与作为组分 c) 的光聚合引发剂混合，然后让该预混物部分聚合以形成一种粘度为约 50 - 5,000 厘泊的可涂布的浆状物。此外，也可将上述单体与光引发剂的预混物与一种触变剂，如气相法二氧化硅混合，形成一种可涂布的浆状物。

5 然后将这样制得的浆状物与作为组分 b)，即交联剂的多官能（甲基）丙烯酸酯、作为组分 d) 的熔点至少为 60° 的阻燃剂、以及，如果必要的话，额外的光聚合引发剂混合，以制备一种可光聚合的组合物。如有必要，该组合物中还可以添加各种公知的添加剂如填充剂、防老化剂和增粘树脂等，其量在不抑制由紫外线照射而进行的光聚合范围内。

10 在本发明中，这样制得的可光聚合组合物用紫外线照射，以形成光聚合产物。紫外线照射要在用惰性气体如氮气等置换了的无氧氛围中进行，或者在用紫外线可透过的膜覆盖从而阻断空气的状态下进行。虽然紫外线是波长范围为约 180 - 460 纳米的一种电磁辐射，然而波长大于或小于上述范围的电磁辐射也可以使用。紫外线源可以使用汞弧灯、碳弧灯、低压水银灯、中压或高压水银灯和金属卤化物灯等一般照明设备。
15 虽然紫外线的强度可以通过调节与被照射材料的距离或电压来设定，但是从照射时间（生产率）的角度出发，较好是使用强度为 0.1 - 7mW/cm² 的弱光。

在用紫外线照射后的光聚合产物中未反应单体的残留量通常为 1 -
20 5 %（重量）的程度。在高温下使用粘合剂时残留的单体挥发，引起粘合面鼓气或气体污染，从而使凝聚力降低。因此，通常希望在用紫外线照射后通过加热干燥来除去单体。加热干燥通常用干燥炉进行，但是用装有远红外加热器的热风循环干燥炉进行加热干燥是特别好的。其原因是通过远红外加热器从内部加热和由于循环热风从表面扩散而使得可以在
25 短时间内进行高效率的干燥。加热干燥处理通常在约 100 - 150 °C 进行数十秒至几分钟，取决于干燥炉的能力。

这样制得的光聚合产物具有足够高的分子量，也具有高的交联度，以致产物内部也已由作为组分 b) 的交联剂交联，且溶剂不溶物含量至少为 50 %（重量），较好为 70 - 95 %（重量）。本发明将这样的光聚
30 合物制成阻燃压敏粘合剂。这种粘合剂由于上述的分子量和交联度，因而具有优异的粘合力 and 保持力，尤其具有高温保持力和良好的耐热性，而且具有高的自灭火性能，即高阻燃性。

本发明的胶粘片是通过将这种具有优异耐热性的阻燃压敏粘合剂成形在厚度约 25 - 125 微米的基材的一个表面或两个表面上，使得一层粘合剂的厚度通常约为 10 - 150 微米，从而成形为带状或片状。所用的基材是多孔材料，例如非织造布或纸等，以及各种塑料，对于耐热用途而言，作为耐热基材较好使用聚酰胺膜、聚酯膜、聚四氟乙烯膜、聚醚酮膜、聚醚砜膜或聚甲基戊烯膜等耐热性薄膜，阻燃性薄膜或非织造布，以及铜箔或铝箔等金属箔。

这种胶粘片例如可按如下方法制造。先在剥离衬上形成一层具有优异耐热性的阻燃压敏粘合剂层，然后将该粘合剂层转移到基材的一个表面和两个表面上，或者不使用剥离衬，而将可光聚合的组合物直接涂布或浸渍在基材上，如此形成的层用紫外线照射，以形成光聚合物，经加热干燥后形成具有优异耐热性的阻燃压敏粘合剂层。根据基材的种类，可采用适当的方法。

实施本发明的最佳方式

下面参考下列实施例更详细地说明本发明。除非另有说明，否则以下所有的份均指重量份。

实施例 1

将由 60 份丙烯酸异壬酯、28 份丙烯酸正丁酯、12 份丙烯酸和 0.1 份 2, 2 - 二甲氧基 - 2 - 苯基丙酮（光聚合引发剂）组成的预混物置于氮气氛围中暴露于紫外线中，进行部分聚合以制备一种粘度为 4,5000 厘泊的可涂布的浆状物。相对于 100 份这种浆状物，加入 0.2 份三丙烯酸三羟甲基丙烷酯（交联剂）、30 份丙烯改性的四溴双酚 A（帝人化成公司制造的 FG - 3100，熔点：90 - 105 °C）（阻燃剂）以及 10 份三氧化锡（阻燃助剂）以制备可光聚合组合物。

将这种可光聚合组合物涂布在由 25 微米厚聚酰亚胺薄膜构成的基材上，然后在氮气氛围中用来自强度为 5mW/cm² 的高压水银灯的紫外线以 900 mj/cm² 的量照射涂布层，进行光聚合处理。再用热风循环干燥机在 130 °C 将该光聚合层干燥 5 分钟，形成厚度为 50 微米的阻燃压敏粘合剂层。由此就制得了胶粘片。

实施例 2

按与实施例 1 相同的方式制备可光聚合组合物，所不同的是用羧基改性的四溴双酚 A 低聚物（帝人化成公司制造的 FG - 8100，熔点：165

- 180 ℃) 作为阻燃剂。再按与实施例 1 相同的方式用该可光聚合组合物制备胶粘片。

实施例 3

按与实施例 1 相同的方式制备可光聚合组合物，所不同的是用由 90 份丙烯酸 2 - 乙基己酯、10 份丙烯酸和 0.1 份 2, 2 - 二甲氧基 - 2 - 苯基丙酮（光聚合引发剂）组成的预混物。再按与实施例 1 相同的方式用该可光聚合组合物制备胶粘片。

实施例 4

按与实施例 3 相同的方式制备可光聚合组合物，所不同的是用巯基改性的四溴双酚 A 低聚物（帝人化成公司制造的 FG - 8100，熔点：165 - 180 ℃）作为阻燃剂。再按与实施例 1 相同的方式用该可光聚合组合物制备胶粘片。

比较例 1

按与实施例 1 相同的方式制备可光聚合组合物，所不同的是没有使用 30 份阻燃剂（丙烯改性的四溴双酚 A）和 10 份阻燃助剂（三氧化锑）。再按与实施例 1 相同的方式用该可光聚合组合物制备胶粘片。

比较例 2

按与实施例 1 相同的方式制备可光聚合组合物，所不同的是用 50 份氯化石蜡（AJINOMOTO 公司制造的 ENPARA 40，常温下为液体（即熔点在常温以下））作为阻燃剂，以及用 20 份三氧化锑作为阻燃助剂。再按与实施例 1 相同的方法用该可光聚合组合物制备胶粘片。

比较例 3

将 90 份丙烯酸 2 - 乙基己酯、10 份丙烯酸、210 份乙酸乙酯和 0.4 份 2, 2 - 偶氮二异丁腈加入到烧瓶中。用氮气充分置换体系中的气氛后，在搅拌下加热至 60 - 80 ℃进行溶液聚合，得到粘度为 120 泊、转化率为 99.2 %（重量）有固含量为 31.4 %（重量）的丙烯酸聚合物溶液。

在 100 份这种丙烯酸聚合物溶液中加入 2.0 份多官能异氰酸酯化合物（交联剂）、30 份丙烯改性的四溴双酚 A（帝人化成公司制造的 FG - 3100，熔点：90 - 105 ℃）（阻燃剂）和 10 份三氧化锑（阻燃助剂），制成阻燃压敏粘合剂。然后将该粘合剂涂布在由 25 微米厚聚酰胺薄膜构成的基材上，在热风干燥机中在 40 ℃干燥 5 分钟后再在 130 ℃干燥处理 5 分钟，形成 50 微米厚的阻燃压敏粘合剂层，从而制得了胶粘片。

按下列方法测试实施例 1 - 4 和比较例 1 - 3 制得的各种胶粘片的粘合力、保持力（剪切保持力）及阻燃性。测量结果列于下表 1。

粘合力:

将胶粘片裁成 20mm 宽以制作试片。用不锈钢板作为被粘物按照 JIS Z 1522 标准进行 180 度剥离，并测定此时的粘合力（克/20mm 宽）。

保持力:

将胶粘片裁成 10mm 宽以制作试片。将该试片粘结到铝板上使粘面积为 20mm × 10mm，然后在 80℃ 放置 30 分钟。在 80℃ 在该试片的端部施加 500 克负荷，测定由于滑动而落下的时间。表 1 中（*）号表示上述测量时阻燃压敏粘合剂层的凝聚力受到破坏，因而落下。

阻燃性试验:

按照 UL - 94 的薄材料垂直燃烧试验法，测定该胶粘片的燃烧时间。

表 1

	粘合力 (g/20mm 宽)	保持力[80℃] (分)	阻燃性[阻燃时间] (秒)
实施例 1	950	200 以上	2
实施例 2	850	200 以上	5
实施例 3	900	200 以上	2
实施例 4	800	200 以上	5
比较例 1	1,010	200 以上	52
比较例 2	1,100	5*	10
比较例 3	650	5*	5

从表 1 的结果可以清楚地看出在实施例 1 - 4 中，通过用紫外线照射可光聚合组合物，可以制得具有优异粘合力，保持力及阻燃性的阻燃压敏粘合剂及其胶粘片，而在比较例 1 - 3 中，所得样品的粘合力、保持力和阻燃性中至少有一个性能是较差的。

产业上利用的可能性

如上所述，本发明通过用（甲基）丙烯酸烷基酯作为主要组分，并在其中配合光聚合引发剂、特定交联剂和特定阻燃剂，制成可光聚合组

合物，再用紫外线照射这种组合物，使之聚合和固化，从而能提供一种粘合力及高温保持力等粘合性能优异、并具有能瞬时灭火的自灭火性能的阻燃压敏粘合剂及其胶粘片。这种材料可适用于电子零件的固定、建材、车辆、飞机及船舶等要求具有高度阻燃性和强力粘合性的领域中。